Ueber einige

Nitrosoverbindungen

des

β-Naphtylamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Friedrich-Alexanders-Universität

zu Erlangen

vorgelegt

von

Gustav Wehrspann

aus Schellerten (Hannover).

ERLANGEN.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1888.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. bayer. Universität Erlangen ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. O. Fischer für die freundliche Unterstützung, die er mir bei der Ausführung derselben zu Teil werden liess, nochmals meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0171

Ueber einige Nitrosoverbindungen des β-Naphtylamins.

Anfang der sechziger Jahre machte A. W. Hofmann die Beobachtung, dass sich bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf eine angesäuerte Lösung von salzsaurem Aethylamin, Stickstoff, Wasser und Salpetrigsäure-Aether bildete. Dieses veranlasste A. Geuther und Kreutzhagen[1]) ähnliche Versuche mit salzsaurem Diaethyl- und Triaethylamin unter den nämlichen Umständen anzustellen, indem sie hofften, ebenfalls auf Salpetrigsäure-Aether zu stossen. Die Versuche lieferten jedoch ein anderes Resultat, als sie erwartet hatten. Es entstand eine flüchtige Verbindung von der Zusammensetzung: $C_4H_{10}N_2O_2$, die bei 173° in Form einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit überdestillirte. Der Körper stand nach seiner empirischen Formel zum Diaethylamin in der nämlichen Beziehung, wie das Nitrosophenylin zum Anilin und das Nitrosonaphtalin zum Naphtylamin, wesshalb ihm Geuther den Namen Nitroso-Diaethylin beilegte. Die beiden letztgenannten Verbindungen wollen Church und Perkin aus Dinitrobenzol durch Reduction mit Zink und Salzsäure erhalten haben. Michler, welcher später die Eigenschaften dieser Körper näher studiren wollte, versuchte dieselben auf gleiche Weise wieder zu gewinnen, musste jedoch bald

1) An. 128, 151.

davon absehen, da er zu keinem Resultat gelangte. Eine weitere Verallgemeinerung der von Geuther beschriebenen Reaction ist das Verdienst von W. Heintz[1]). Durch die Entdeckung der Nitrosodiglycolamidsäure aus Diglycolamidsäure und die Beobachtuug, dass die Triglycolamidsäure nicht im Stande ist, solche Verbindung zu bilden, kam derselbe zu dem Schlusse, dass die Bildung von Nitrosoderivaten nur bei Imidbasen stattfinde.

W. Heintz stellte später das Gesetz auf, dass bei Einwirkung von salpetriger Säure die primären Amnibasen in die betreffenden Alkohole verwandelt würden, die secundären dagegen Nitrosoderivate lieferten, während die tertiären überhaupt nicht angegriffen würden. Dieses Gesetz ist jetzt dahin zu modificiren, dass die primären Amine der Fettreihe in die betreffenden Alkohole, Stickstoff und Wasser gespalten werden, diejenigen der aromatischen Reihe Zwischenproducte liefern und die tertiären Amine der aromatischen Reihe ebenfalls Nitrosoderivate liefern. Die umfangreichen Arbeiten über Nitrosoverbindungen von A. Baeyer sollten nun bald weiteres Licht über diese Körperklasse verbreiten.

Die Behauptung von W. Heintz, dass die tertiären Amine durch salpetrige Säure nicht angegriffen würden, widerlegte A. Baeyer[2]) durch die Darstellung des Nitrosodimethylanilin. Das Nitrosodimethylanilin ist eine constante Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_4<\begin{matrix}N<CH_3\\NO\quad CH_3\end{matrix}$, welche in prachtvoller Weise die Liebermann'sche Reaction giebt, die darauf beruht, dass die Nitrosoverbindungen mit Phenolen bei Gegenwart von concentriter Schwefelsäure Farbstoffe bilden, welche in

1) An. 122, 257.

2) B. B. VII, 964.

saurer Lösung schwach rot gefärbt sind und beim Uebergiessen mit verdünnten Alkalien in eine tiefblaue Farbe übergehen.

Sehr interessant ist das Verhalten dieser tertiären Nitrosoamine gegen Alkalien. Durch Kochen derselben mit starken Alkalien gelangt man von ihnen zu einer anderen Körperklasse, zu den Nitrosophenolen. Trägt man zu dem Zweck das Nitrosodimethylanilin in kochende Natronlauge, so löst sich die zuerst in Oeltropfen ausgeschiedene Base nach kurzer Zeit auf, die dunkelgrüne Farbe geht in eine rotgelbe über und gleichzeitig entwickelt sich ein intensiver Geruch nach Ammoniak, welcher von entweichendem Dimethylamin herrührt. Es tritt an Stelle der Amidogruppe eine Hydroxylgruppe, während die Nitrosogruppe nicht angegriffen wird. Diese Abspaltung des Ammoniakrestes kann man als charakteristisches Merkmal für die meisten Nitrosoverbindungen betrachten.

Nachdem nun in der aromatischen Reihe eine grosse Anzahl von Nitrosoverbindungen dargestellt waren, unternahm es A. Baeyer[1]) die einfachsten Glieder derselben „das Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin“ darzustellen. Dieses ist ihm nicht ohne Schwierigkeiten gelungen, erst nach vielen Bemühungen erhielt er das Nitrosonaphtalin im reinen Zustande, dessen Existenz er dann durch die Analyse feststellte. Weitere Arbeiten, in Bezug auf die Einführung von Nitrosogruppen in andere Körperklassen, hat V. Meyer geliefert.

V. Meyer[2]) wurde durch das gleiche Verhalten der Nitroaethane und der Acetessigester gegen Natrium, und auch für die dem Natriumaether charakteristische Reaction gegen salpetrige Säure auf diese Versuche ge-

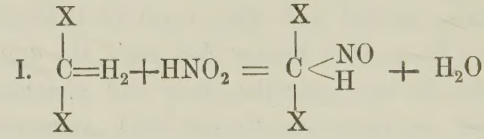
1) B. B. VII, 1638.

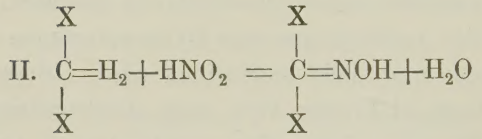
2) B. B. X, 2077.

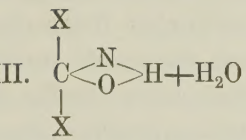
leitet [1]). Er erhielt einen Nitrosoacetessigester von der Zusammensetzung: $CH_3.CO.CH(NO).COO.C_2H_5$.

Gleichzeitig stellten Conrad und Bischof aus Malonsäureester einen Nitrosomalonsäureester dar, welchen sie durch Verseifen in Nitrosomalonsäure überführten.

Es handelte sich nun bei diesen Verbindungen um einen Constitutionsbeweis, da drei Structurfälle möglich sind, welche ich der Uebersicht halber anführen will:







Es ist V. Meyer [2]), Ceresole und Janny gelungen, an Acetoxim und Benzylacetoxim, den Beweis zu führen, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die CH_2-Gruppe stets eine Oximidbildung stattfindet. Sie nannten diese Verbindungen Isonitrosokörper.

Für die CH-Gruppe [3]) stellten sie folgende Regel auf: Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine CH-Gruppe können zwei Fälle eintreten, entweder entsteht ein wahrer Nitrosokörper, oder ein Isonitrosokörper.

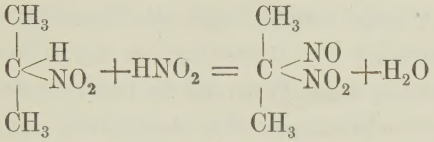
---

1) B. B. X, 2076.

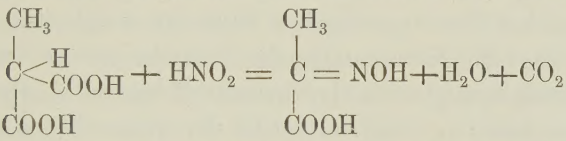
2) B. B. X, 2077.

3) B. B. XV, 3073.

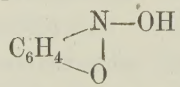
Der erste Fall tritt dann ein, wenn sich die CH-Gruppe in Verbindung mit einem nicht verdrängbaren Reste befindet. Als Beispiel führe ich einen secundären Nitrokörper an:



Für den zweiten Fall liefert uns die Isobernsteinsäure, welche H. Bergen [1]) durch Einwirkung von salpetriger Säure in Isonitrosopropionsäure überführte, ein passendes Beispiel. Derselbe tritt also ein, wenn die CH-Gruppe mit einem verdrängbaren Reste in Verbindung steht.



Von den wahren Nitrosokörpern, welche die NO-Gruppe am Kohlenstoff gebunden enthalten, sind nur wenige bekannt. Als Repräsentanten dieser Klasse sind „Propyl- und Butylpseudonitrol“ und die von A. Baeyer und Caro entdeckten „Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin“ zu nennen. Nach den Arbeiten von H. Goldschmidt [2]) rechnet man auch die Nitrosophenole zu den Isonitrosokörpern, indem man denselben die Gräbe'sche Chinonformel zu Grunde legt.



Bevor ich die neuesten Entdeckungen, welche auf diesem Gebiete gemacht worden sind, anführe, will ich in der Litteratur zurückgreifen und noch die Arbeiten von

1) B. B. XX, 533.

2) B. B. XX.

E. und O. Fischer erwähnen. Dieselben lehren, dass nicht alle Imidoverbindungen in gleicher Weise befähigt sind Nitrosoverbindungen zu bilden. Es kommt bei denselben hauptsächlich auf die Basicität der Körper an. E. Fischer zeigt ferner, dass die Basicität der Imidogruppen auch mit der Beständigkeit der Nitrosoamine in naher Beziehung steht. Während die Derivate des Dimethyl- und Diaethylamin's unzersetzt destilliren, sind die entsprechenden Verbindungen des Methyl- und Aethylanilins, sowohl gegen Wärme als gegen Säuren, bedeutend unbeständiger. Auch die Hydrazinbildung steht mit dem basischen Charakter der Imidgruppen in naher Beziehung. O. Fischer[1]) unternahm es Nitrosoamine der Fettreihe mit solchen der aromatischen Reihe zu vergleichen, und fand, dass die Nitrosoamine der Fettreihe bei vorsichtiger Reduction fast glatt in Hydrazinverbindungen übergeführt werden konnten, während solche der aromatischen Reihe, wie z. B. Nitrosoacetanilid, keine Spur der leicht zu erkennenden Hydrazinverbindungen zeigten.

Durch eingehendes Studium der Hydrazine und Darstellung derselben aus den Nitrosoaminen, gelang es E. Fischer eine Methode zur Nachweisung der Nitrosoamine in verdünnter wässeriger Lösung zu finden. Dieselbe beruht auf dem starken Reductionsvermögen der Hydrazine.

Als weitere Eigenschaft der Nitrosoamine ist noch hervorzuheben, dass sie das allgemeine Verhalten zeigen, durch Oxydation in Nitro- und Reduction in Amidokörper überzugehen. Sie sind sehr reactionsfähig mit aromatischen Basen, mit denen sie molekulare Verbindungen eingehen, die sich durch schöne Farbe und Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Als besondere Eigenschaften der Isonitrosoverbindungen führe ich deren Verhalten gegen

1) B. B. X, 959.

Natriumbisulfit an. H. v. Pechmann[1]) erhielt aus Nitrosoacetophenon mit starker Natriumbisulfitlösung einen Körper, welchen er als Imidosulfonsäure ansieht, und ihm folgende Formel zuschreibt:

$C_6H_5 = CO\ CH = NOH + Na\ HSO_3 = (C_6H_5CO\ CH = NSO_3\ Na) + H_2O.$

In der Fettreihe hat H. v. Pechmann dieselbe Erscheinung am Nitrosoaceton beobachtet.

Die Natur der Nitrosoamine wurde im Laufe der Zeit immer mehr und mehr aufgeklärt. Einen wesentlichen Anteil muss man den Entdeckungen von O. Fischer und E. Hepp[2]) zuschreiben. Durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrosobasen haben die beiden Forscher eine molekulare Umlagerung der Nitrosogruppe erzielt. Methylphenylnitrosoamin gibt unter dem Einflusse von alkoholischer Salzsäure p.-Nitrosomethylanilin. Die NO-Gruppe, welche in der Nitrosobase am Stickstoff gebunden ist, wandert in den Benzolkern, und es tritt eine Kohlenstoffbindung ein.

Nachdem man noch bei mehreren Nitrosobasen solche Umlagerung beobachtet hatte, wandte man sich der Naphtalinreihe zu, um zu sehen, ob auch bei einem doppelten Benzolkern solche molekulare Wanderung zu erzielen sei. Dieses hat sich in der That bestätigt.

Phenyl-α-Naphtylnitrosoamin geht bei geeigneter Behandlung mit alkoholischer Salzsäure in β-Nitroso-α-Phenylnaphtylamin über.

Ebenso verhält sich das β-Aethylnaphtylnitrosoamin, wenn man die alkoholische Salzsäure unter Kühlung auf dasselbe einwirken lässt. Wirkt man jedoch in der Wärme auf dasselbe ein, so resultirt eine farblose Base, die sich

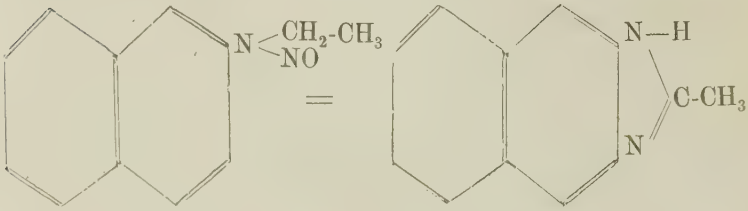
1) BB. XX 2904.

2) BB. XIX 2991.

„ XX 1247.

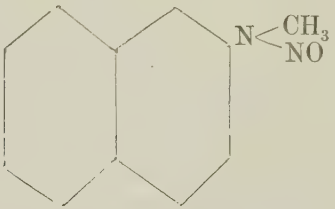
durch ihre grosse Beständigkeit gegen Reductionsmittel auszeichnet.

O. Fischer betrachtet sie nach ihren sonstigen Eigenschaften als Anhydrobase und gibt ihr folgende Constitutionsformel:



Da es nun von Interesse war, zu erfahren, ob auch andere Gruppen solche Wasserabspaltungen erleiden, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. O. Fischer das Methyl-β-naphtylamin in dieser Richtung untersucht.

Experimenteller Theil.



Methyl-β-naphtylnitrosoamin.

Berechnete Mengen β-Naphtylamin und Jodmethyl wurden auf dem Wasserbade anfangs gelinde und zum Schluss zum Sieden erhitzt. Das Gemisch hatte eine weisse Farbe angenommen und reagirte stark sauer, es

war also eine wesentliche Veränderung mit demselben vorgegangen. Nach dem Erkalten wurde die festgewordene Masse mit Wasser übergossen, alkalisch gemacht und im Wasserdampfstrome destillirt. Die Substanz löste sich in der Siedehitze unter Abscheidung eines dunkelbraunen Oeles, welches mit Wasserdampf als hellgelbes Oel überging und sich in der Vorlage teilweise in weissen Flocken, teilweise in zusammengeballten gelben Kügelchen abschied. Die Vermutung, hier verschiedene Basen vor mir zu haben, lag sehr nahe. Ich schlug zur Trennung derselben das Verfahren von L. Landhoff ein, indem ich von der Voraussetzung ausging, dass das eventuell gebildete Monomethyl-β-naphtylamin ähnliches Verhalten zeigen würde, wie das Methyl-α-naphtylamin.

Das Destillat wurde mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser versetzt und tüchtig geschüttelt. Das unangegriffene β-Naphtylamin musste sich nun als schwer lösliches Sulfat ausscheiden, das Methyl-β-naphtylamin als leicht lösliches Sulfat in die wässerige Lösung übergehen und das Dimethyl-β-naphtylamin im Aether zurückbleiben. Die Trennung wurde auf diese Weise vorgenommen. Die wässerige Lösung versetze ich nun mit Alkali; es schied sich ein hellgelb gefärbtes Oel ab, welches sehr leicht in Aether ging und nach dem Verdampfen desselben als gelbbraunes Oel zurückblieb. Dasselbe bestand zum grössten Teil aus Methyl-β-naphtylamin. Um das Oel vollends zu reinigen, versuchte ich dasselbe zu fractioniren, sollte jedoch bald die Beobachtung machen, dass eine Zersetzung eintrat. Die Zersetzung rührte, wie sich später erwies, von einer Verunreinigung her.

Auf diesem Wege gelang es mir nun nicht, eine grössere Quantität Monomethyl-β-naphtylamin darzustellen, ich stellte deshalb den Versuch in etwas veränderter

Weise an, indem ich β-Naphtylamin und Jodmethyl in eine Röhre einschloss und mehrere Stunden einer Temperatur von hundertzehn Grad aussetzte. Das Gemisch hatte sich nach dem Erkalten zu einer harten Masse zusammengeballt und zeigte ein gelbliches Aussehen. Nach dem oben beschriebenen Verfahren habe ich dann dieselbe untersucht und gefunden, dass sich wiederum nur eine geringe Menge Monomethyl-β-naphtylamin gebildet hatte, während ein grösserer Teil aus unverändertem β-Naphtylamin bestand und sich in der ätherischen Lösung ein Teil als Dimethylnaphtylamin zu erkennen gab.

Etwas bessere Resultate wurden mit der P. Hepp-schen Methode erzielt.

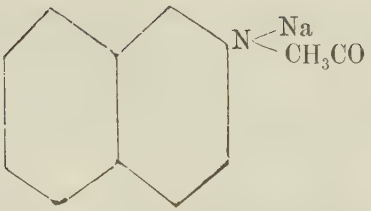
Ich verfuhr nach derselben wie folgt:

Aus β-Naphtylamin stellte ich mir zunächst eine Acetylverbindung dar. Hierzu wurden molekulare Mengen β-Naphtylamin und Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler über freier Flamme erhitzt und nach einigen Stunden die gebildete Essigsäure und das überschüssige Anhydrid abdestillirt. Um mir das Reinigen durch Umkrystallisation zu ersparen, versuchte ich die Acetylverbindung zu fractioniren. Dieselbe destillirt unzersetzt bei circa 400 Grad als hellgelbes Oel über, welches in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

In der Acetylverbindung ersetzte ich das noch freie Wasserstoffatom durch metallisches Natrium, welches durch mehrstündiges Erhitzen der Verbindung mit fein verteiltem Natrium in Xylollösung ohne Schwierigkeiten gelang.

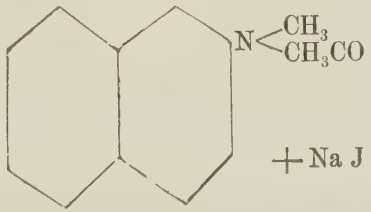
Das Erhitzen geschah in einem Oelbade.

Schon bei 100 Grad fand eine lebhafte Wasserstoffentwicklung statt, die nach Verlauf von drei Stunden vollständig beendet war.



Das Reactionsgemisch war fest geworden und besass ein grauweisses Aussehen.

Nach dem Erkalten der Masse konnte ich zu der Methylirung schreiten. Etwas mehr als die berechnete Menge Jodmethyl wurde zu dem Reactionsgemisch hinzugefügt und dasselbe auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gelinde erwärmt. Es empfiehlt sich die Kühlröhre unter Quecksilberverschluss zu bringen, um das leichtflüchtige Jodmethyl am Verdunsten zu verhindern. Durch mehrere Versuche machte ich die Beobachtung, dass die Umsetzung sehr langsam vor sich geht. Eine Probe, welche ich einige Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess, gab eine bessere Ausbeute als die n der Wärme methylirte ergeben hatte. Vor allen Dingen hat man bei der Methylirung darauf zu achten, dass die Masse frei vom metallischen Natrium ist.



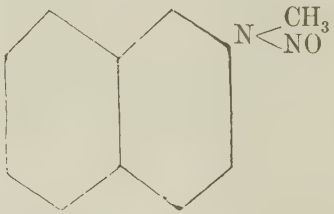
Um nun das Verseifen des Acetylmetylnaphtylamins vornehmen zu können, war es zunächst erforderlich das Xylol zum grössten Teil abzudestilliren. Das gelang im Oelbade bei einer Temperatur von 150—160° fast vollständig. Es hinterblieb als Rückstand eine dickflüssige

ölige Masse, die behufs Verseifung mit einer 20%tigen Salzsäure zwei Stunden lang über freier Flamme gekocht wurde.

Der Rest des Xylol's, welcher jetzt noch in der Flüssigkeit vorhanden war, wurde durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Nach dem Erkalten machte ich die Flüssigkeit alkalisch und extrahirte die Basen mit Aether, ohne dieselben zuerst mit Wasserdampf überzudestilliren. Bei dem ersten Verfahren hatte ich die Beobachtung gemacht, dass die Basen mit Wasserdampf äusserst schwer flüchtig sind.

Mit der ätherischen Lösung habe ich nun das schon früher erwähnte Reinigungsverfahren mittelst verdünnter Schwefelsäure vorgenommen.

Auch nach diesem Verfahren erhielt ich keine gute Ausbeute. Es bildete sich ziemlich viel Naphtylamin zurück, was wahrscheinlich seine Ursache in der unvollständigen Umsetzung der Acetylverbindung mit dem Jodmethyl hat.



Aus diesem Rohproduct, welches zum grössten Teil aus Monomethyl-β-naphtylamin bestand, wurde zunächst die Nitrosobase dargestellt, um von dieser durch Reduction zum reinen Methyl-β-naphtylamin zu gelangen. Das unreine Methyl-β-naphtylamin wurde mit viel Wasser übergossen und verdünnte Schwefelsäure in kleinem Ueberschuss hinzugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt. Das mit niedergerissene Sulfat des Monomethyl-β-naphtylamin wurde auf diese Weise wieder in Lösung gebracht.

Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit filtrirt und unter starker Kühlung mit einer 2%igen Lösung von salpetrigsaurem Natron versetzt und zwar solange, bis ein schwacher Geruch nach salpetriger Säure wahrzunehmen war.

Es trat sogleich eine milchige Trübung ein, und nach kräftigem Umschütteln schieden sich weisse Flocken aus die nach einiger Zeit eine gelbrothe Farbe annahmen. Dieselben wurden sodann abfiltrit und auf einem Thonteller getrocknet. Im trockenen Zustande bilden sie ein gelbes lockeres Pulver. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in goldgelben Blättchen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren verlor er die gelbe Farbe und nahm ein silberglänzendes Aussehen an. Das häufige Umkrystallisiren ersparte ich mir später durch Kochen mit Thierkohle, Der Körper ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, fast unlöslich im Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 90 Grad.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,468 gr. Substanz ergaben 1,2125 gr. CO_2
„ „ 0,233 gr. H_2O
entsprechend 0,3106 gr. C
„ 0,0259 gr. H.

Gefunden	Berechnet
C. 70,66%	C. 70,96%
H. 5,53%	H. 5,38%.

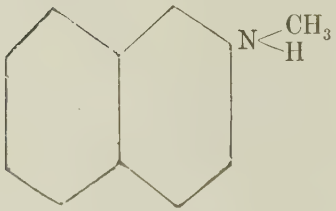
Stickstoffanalyse:

0,35 Gr. Substanz gab bei 735 Bar. und 18° C
= 0,05191 Gr. N.

Gefunden	Berechnet
N. 14,83%	N. 15,05%.

Methyl-β-naphtylamin.

$C_{10}H_7N<^{CH_3}_{H}$



Zehn Gramm der reinen Nitrosobase unterwarf ich der Reduction mit Zinn- und Salzsäure, um auf diesem Wege zum reinen Methylnaphtylamin zu gelangen. Der Prozess ging glatt von Statten. Die concentrirte Lösung wurde nach beendeter Reduction mit Wasser verdünnt und zur Abscheidung des überschüssigen Zinn's filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es schied sich das Zinndoppelsalz in schönen weissen Krystallen ab. Zur Zerlegung desselben leitete ich in die stark verdünnte Lösung solange Schwefelwasserstoff, bis keine Abscheidung von Schwefelzinn mehr wahrzunehmen war. Nach Abfiltriren des Schwefelzinnes und Eindampfen der Flüssigkeit blieb das salzsaure Salz des Methyl-β-naphtylamin als weisse Krystallmasse zurück. Das salzsaure Salz krystallisirt aus Wasser in weissen Blättchen und zeigt den Schmelzpunkt: 150 Grad.

Die freie Base scheidet sich aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes vermittelst Alkali in schwach gelbgefärbten Oeltropfen ab. Durch Extraction mit Aether und Trocknen desselben mit Kaliumhydrat erhielt ich dieselbe nach Verdampfen des Aethers als hellgelbes Oel. Dasselbe lässt sich ohne Zersetzung im Vacuum destilliren. Unter dem Exicator erstarrt es zu einem Krystallbrei. An der Luft zerfliesst derselbe schon nach kurzer Zeit und färbt sich dabei

dunkel. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist er leicht löslich.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

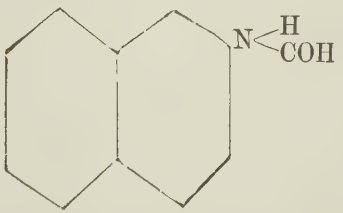
0,1185 gr. Substanz gaben	0,3640	gr. CO_2
„	0,078	gr. H_2O
entsprechend	0,09928	gr. C.
	0,00866	gr. H.

Gefunden	Berechnet
C 83,78%	C. 84,0%
H 7,3 %	H. 7,0%.

Eine Stickstoffanalyse gab folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet
N 8,94%	N. 8,91%.

Eine bessere Darstellungsmethode von alkylirten Amidoverbindungen haben Pictet & Flavieux[1]) in den Berichten der d. ch. Gesellschaft veröffentlicht. Dieselbe beruht darauf, dass man sich die Formylverbindung des betreffenden Amines darstellt, dann auf erstere molekulare Mengen eines Jodalkyl's und alkoholischer Kalilauge einwirken lässt. Wird das Gemisch gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, so findet bereits nach kurzer Zeit eine Reaction unter Abscheidung von Jodkalium statt. In der alkoholischen Lösung ist die Alkylformylverbindung enthalten.



Ich habe mir nun zunächst Formyl-β-naphtylamin dargestellt, indem ich gleiche Mengen β-Naphtylamin und

1) B. B. XX.

wasserfreie Ameisensäure einige Zeit über freier Flamme erhitzte, darauf die überschüssige Ameisensäure und das gebildete Wasser abdestillirte und den Rest durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol reinigte. Das Formylnaphtylamin lässt sich nicht unzersetzt fractioniren, es tritt bei höherer Temperatur eine theilweise Spaltung in Naphtylamin und Kohlenoxyd ein. Aus Alkohol krystallisirt dasselbe in weissen Blättchen, die den Schmelzpunkt 106° C zeigen.

Eine Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

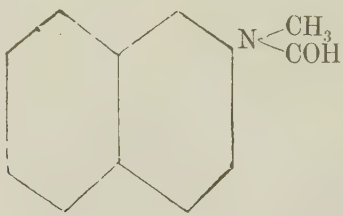
0,209 gr. Substanz ergaben 0,5905 gr. CO_2
= 0,1610 gr. C
= 77,03% C
„ „ „ „ = 0,1050 gr. H_2O
= 0,0166 gr. H
= 5,57% H.

Gefunden	Berechnet
77,03% C	77,19% C.
5,57% H	5,26% H.

Die Stickstoffanalyse gab folgendes Resultat:

0,325 gr. Substanz gaben b. 737 Bar. und 20° C.
24,5 ccm. N = 0,027163 gr. Stickstoff
= 8,36% N.

Gefunden	Berechnet
8,36% N.	8,18%. N.



Zur Darstellung des Formylmethyl-β-naphtylamin verfuhr ich, wie bereits oben erwähnt, nach der Methode

von Pictet & Flavieux, indem ich molekulare Mengen Jodmethyl, Formylnaphtylamin und alkoholische Kalilauge auf dem Wasserbade gelinde erwärmte. Das Formylmethyl-β-naphtylamin scheidet sich aus der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung in weissen Flocken aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt dasselbe in weissen Blättchen, die den Schmelzpunkt 88° zeigen. In Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin ist die Verbindung sehr leicht löslich im warmen Wasser, etwas im kalten fast unlöslich.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Aus 0,205 gr. Substanz erhielt ich 0,5835 gr. CO_2
= 0,1591 gr. C
„ „ „ „ „ = 77,61% C
0,1145 gr. H_2O
= 0,01145 gr. H
= 6,20% H.

Gefunden	Berechnet
77,61% C	5,95% H
6,20% H	77,83% C.

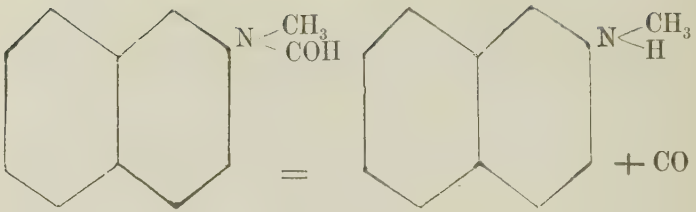
Die Stickstoffanalyse gab folgende Zahlen:

0,265 gr. Subsanz gaben bei 740 Bar. u. 20° C. 17,56 ccm. N
= 0,019538 gr. Stickstoff = 7,37% N.

Gefunden	Berechnet
7,37% N.	7,57% N.

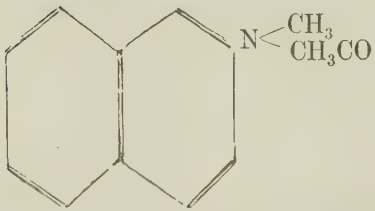
Aus dem Formylmethyl-β-naphtylamin lässt sich das Methyl-β-naphtylamin sehr leicht gewinnen. Bereits beim Erwärmen der Verbindung mit Salzsäure auf dem Wasserbade spaltet sich Kohlenoxyd ab und es bleibt Methyl-β-naphtylamin als salzsaures Salz zurück.

Nach dieser Methode habe ich eine Ausbeute von 60% Methyl-β-naphtylamin erzielt.



Acetyl-methyl-β-naphtylamin.

$C_{10}H_7N\begin{matrix}CH_3\\CH_3CO\end{matrix}$



Dieser Körper wurde aus β-Methyl-naphtylamin mittelst Einwirkung von Acetylchlorid erhalten.

Zur Darstellung desselben liess ich Acetylchlorid tropfenweis zu Methyl-naphtylamin fliessen. Es begann sogleich eine lebhafte Reaction, während welcher keine äussere Wärme zugeführt wurde. Nach beendeter Reaction wurde zum Kochen erhitzt, hierauf das dunkel gefärbte Reactionsproduct in Wasser gegossen, um das überschüssig zugefügte Acetylchlorid zu zerstören. Es blieb ein dunkles dickflüssiges Oel zurück, welches sich durch Wasser auswaschen liess. Nachdem ich es mit Aether aufgenommen hatte, wurde eine weitere Reinigung durch Kochen der ätherischen Lösung mit Tierkohle vorgenommen.

Nach Verdampfen des Aethers blieb ein schwachgelb gefärbtes Oel zurück, das sich bei hoher Temperatur unzersetzt destilliren liess.

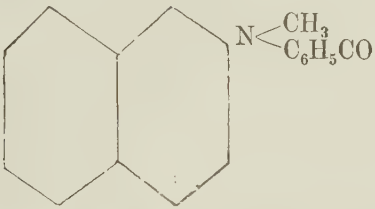
Nach längerem Stehen erstarrte das Oel zu einem Krystallbrei. Die Krystalle liessen sich wegen ihrer leichten Löslichkeit nicht aus der Flüssigkeit isoliren.

Die Stickstoffanalyse gab folgende Zahlen:

0,1835 gr. Substanz gab bei 742 mm. B. und 12° C, 11,5 ccm. N = 0,013324 gr. N.

Gefunden	Berechnet
N 7,26%	N. 7,04%

Benzoyl-β-methylnaphtylamin.



Die Benzoylverbindung wurde analog der Acetylverbindung aus β-Methylnaphtylamin und Benzoylchlorid dargestellt. Die beiden Verbindungen zeigen in ihren Eigenschaften gleiches Verhalten. Mit Natronlauge gekocht, werden sie beide in Methylnaphtylamin und die entsprechenden Säuren gespalten. Ich will noch bemerken, dass die Benzoylverbindung in Oelform noch dickflüssiger erscheint, als die Acetylverbindung, und erst nach langem Stehen ein krystallinisches Gefüge zeigte.

Den Körper durch Kälte zum Erstarren zu bringen ist selbst bei einer Temperatur von — 79 Grad nicht gelungen.

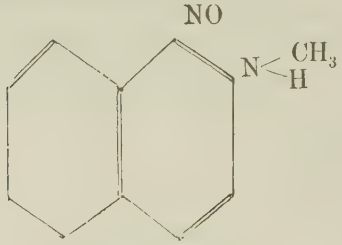
Die Stickstoffanalyse gab folgende Zahlen:

0,201 gr. Substanz gab bei 740 mm. B. und 13° C 9,5 cbc. N = 0,010928 gr. N.

Gefunden	Berechnet
5,43% N.	5,36% N.

I.

α-Nitroso-β-methylnaphtylamin.



Zur Umlagerung der Nitrosogruppe des β-Methylnaptylnitrosoamin verfuhr ich nach der Methode von O. Fischer und E. Hepp. Ich versetzte die Nitrosobase mit einem Teile alkoholischer Salzsäure und einem Teile absoluten Alkohol und liess das Gemisch 8—10 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen. Die ursprüngliche weisse Farbe der Nitrosobase ging in eine rothbraune über, und die anfangs breiartige Masse wurde allmählich dünnflüssig. Bei concentrirten Lösungen schied sich schon nach 3—4 Stunden ein krystallinischer Körper von gelbweisser Farbe aus, welcher in sternförmig gruppirten Nadeln den Kolbeninhalt ausfüllte. Denselben sammelte ich auf einem Filter und reinigte ihn durch Auswaschen mit absolutem Alkohol und Aether, bis er rein weiss erschien. Der Körper erwies sich als salzsaures Salz des α-Nitroso-β-methylnaphtylamin. Löst man das salzsaure Salz in Wasser und fügt kohlensaures Natron oder Ammoniak im Ueberschuss hinzu, so scheidet sich die Base in grünen Flocken aus, die aus Benzol in schönen grünen Prismen krystallisiren.

Eine schnellere Umlagerung erzielt man dadurch, dass man die Nitrosobase in Benzol löst und mit einem Teil gesättigter alkoholischer Salzsäure versetzt, welche letztere man zuvor mit demselben Volumen absoluten Al-

kohols verdünnt hat. Hierbei geht die Umlagerung schon nach einigen Minuten vor sich. Man versetzt dann die Benzollösung mit Wasser; das gebildete salzsaure Salz des Nitrosoamins löst sich im Wasser und kann im Scheidetrichter von dem Benzol getrennt werden. Aus der wässerigen Lösung fällt man, wie oben erwähnt, die Base mit kohlensaurem Natron aus. Es hat diese Methode jedoch in sofern einen Nachtheil, als sich das Benzol etwas mit dem Wasser mischt und durch aufgelöst enthaltene Zersetzungsproducte, welche nebenbei auftreten, das Nitrosoamin verunreinigt. Das Nitrosoamin ist ein sehr beständiger Körper, erst bei einer Temperatur von 150 Grad zersetzt es sich. Im Aether ist es leicht löslich, ebenso im Benzol, weniger leicht im Alkohol.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2437 gr. gaben	0,6355 gr. CO_2
„	0,1252 gr. H_2O
entsprechend	0,17332 gr. C
	0,01391 gr. H.

Gefunden	Berechnet
C 71,12%	C. 70,96%
H 5,71%	H. 5,38%

Eine Stickstoffanalyse gab folgende Zahlen:

0,192 gr. Substanz gaben 0,029184 gr. N.

Gefunden	Berechnet
N 15,20%	N. 15,0.

II.

α-Nitroso-β-methylnaphtylamin.

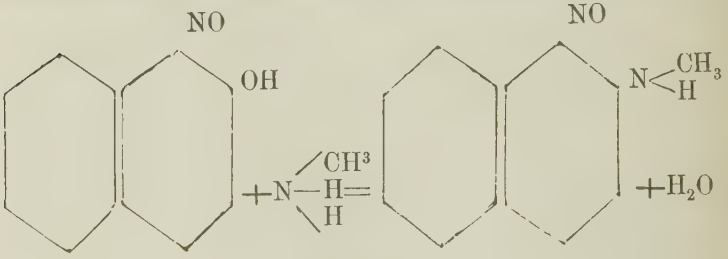
Eine andere Darstellungsweise dieses Körpers möge hier noch Erwähnung finden.

Fügt man zu α-Nitroso β-naphtol einen Ueberschuss von Methylamin, so scheiden sich nach einigem Stehen

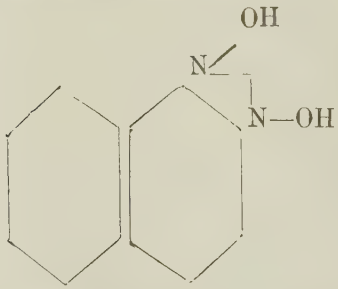
grüne Flocken des α-Nitroso-β-methylnaphtylamin ab.

Der Vorgang ist folgender:

Die Carboxylgruppe des α-Nitroso-β-naphtol tritt mit einem Wasserstoffatom des Methylamin als Wasser aus und an deren Stelle wandert der Rest des Methylamin.



$\alpha\beta$-Naphtalin-dioxym.



Ein Teil α-Nitroso-β-methylnaphtylamin wurde in gewöhnlichem Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuss von Hydroxylamin versetzt, kräftig durchgeschüttelt und sich dann selbst überlassen. Die intensiv grüne Farbe, welche das Gemisch von dem Nitrosoamin angenommen hatte, wurde immer schwächer, bis sie nach zehnstündigem Stehen in eine rothbraune übergegangen war.

Die Flüssigkeit goss ich durch ein Faltenfilter und verdünnte sie mit der 6—7fachen Menge Wasser. Es trat sogleich eine Trübung ein, und nach kurzer Zeit

schieden sich gelbe Flocken ab. Diese wurden auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung wandte ich das Verfahren der fractionirten Fällung an, indem ich den Niederschlag in verdünntem Alkohol löste, bis zur schwachen Trübung mit Wasser versetzte, dann schnell filtrirte und aus dem Filtrat durch Hinzufügen einer grösseren Menge Wasser die vollständige Ausscheidung des Körpers wieder bewirkte. Durch mehrmaliges Wiederhohlen dieser Manipulation erhielt ich ein ziemlich reines Product, das aus verdünntem Alkohol in schwachgelb gefärbten Nadeln krystallisirt. Der Körper besitzt einen eigenartig stechenden Geruch. In Alkohol, Aether und Benzol ist er leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 150 Grad.

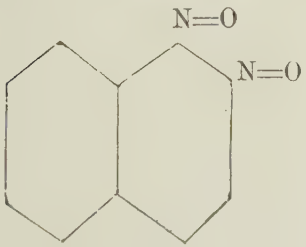
Dieser Körper wurde von Ilinsky auf einem anderen Wege erhalten. Die Identität (Schmelzpunkt nach Ilinsky 149°) geht daraus hervor, dass sich mein Körper durch geeignete Behandlung sowohl in einen Dinitrosokörper als in eine Anhydrobase überführen liess.

Eine Stickstoffanalyse gab folgende Zahlen:

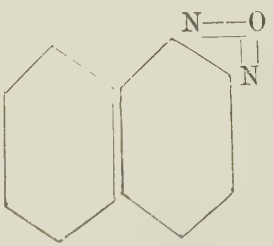
0,20 gr. Subtanz gaben 25,5 cbc. N bei 744 mm. Druck und 11° C = 0,0299585 gr. N.

Gefunden	Berechnet
N 14,97%	N. 14,89%.

Ilinsky hat die beiden letzterwähnten Körper zuerst aus dem $\alpha\beta$-Naphtalindioxym dargestellt. Sie besitzen folgende Constitutionsformeln:

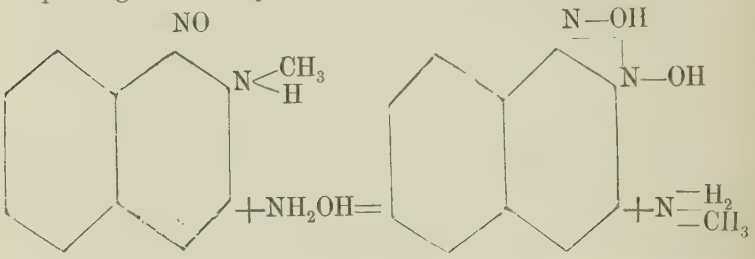


$\alpha\beta$-Dinitrosonaphtalin.



Anhydrobase.

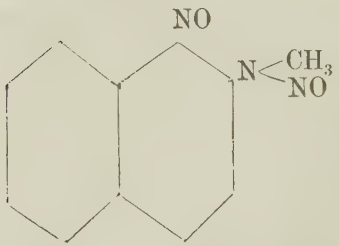
Die Bildung des $\alpha\beta$-Naphtalindioxyms aus α-Nitroso-β-naphtylmethylamin und Hydroxylamin geht unter Abspaltung von Methylamin vor sich.



Aus der Darstellungsweise des Dioxyms nach I. Ilinsky gibt sich die Constitution des ersteren vollständig zu erkennen. Die beiden Oxymidgruppen stehen in der $\alpha\beta$-Stellung zu einander.

Wie wir eben gesehen haben, lässt sich das α-Nitrosomethyl-β-naphtylamin in geeigneter Weise in dasselbe Dioxym umwandeln, es ist also diese Darstellungsweise als Beweis dafür zu betrachten, dass sich bei dem Nitrosoamin die NO-Gruppe in der α-Stellung befindet.

α-Nitroso-β-methylnaphtyl-nitrosoamin.



Fügt man zu der Lösung des salzsauren Salzes des α-Nitroso-β-methylnaphtylamin einen kleinen Ueberschuss

von Salzsäure und dann tropfenweis eine schwache Lösung von Natriumnitrit, so scheidet sich ein Körper in gelben Flocken aus. Derselbe lässt sich aus den bekannten Lösungsmitteln nicht umkrystallisiren, da er sich in der Kälte in denselben schwer löst und sich beim Erwärmen sehr leicht unter Abgabe einer Nitrosogruppe in die ursprüngliche Base zurückverwandelt. Es war daher geboten, zur Darstellung dieses Dinitrosoamins sehr reines Material zu verwenden. Nachdem ich den Körper durch Auswaschen mit Wasser und Alkohol gereinigt hatte, wurde er im Exikator getrocknet. Eine Kohlenstoffbestimmung gelang trotz mehrfacher Versuche aus obigen Gründen nicht. Es wurde daher eine Stickstoffbestimmung nach Dumas angeführt. Nach guter Isolirung der mit Kupferoxyd gemischten Substanz und unter Vorlegen von zwei reducirten Kupferspiralen ist es gelungen, ein annährendes Resultat zu erzielen.

Die Stickstoffanalyse gab folgende Zahlen:

0,2215 gr. Substanz gaben bei 736 mm. B. u. 16° C = 37,5 ccm. N. = 0,0423187 gr. N.

Gefunden	Berechnet
N 19,12%	N. 19,53%.

Nachdem im Vorhergehenden die Reactionsfähigkeit des α-Nitroso-β-methylnaphtylamin nach verschiedenen Richtungen erprobt war, stellte ich weitere Versuche mit derselben an. Bekanntlich spalten sich die umgelagerten Nitrosoamine durch Kochen mit Alkalien in Nitrosophenole und Ammoniak oder in die entsprechenden Amine.

Es ist mir nun weder durch Kochen mit verdünnten als mit concentrirten Alkalien gelungen, am α-Nitroso-β-methylnaphtylamin solche Spaltung zu erzielen. Anders verhält sich das α-Nitroso-β-äthylnaphtylamin, welches von O. Fischer und E. Hepp dargestellt worden ist. Dieses

geht durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in ein Nitrosophenol über.

Verschiedenes Verhalten zeigen diese beiden Körper ferner gegen alkoholische Salzsäure. Während die Aethylverbindung durch gelindes Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure in eine Anhydrobase übergeht, treten bei gleicher Behandlung der Methylverbindung Zersetzungserscheinungen auf. Unter diesen Zersetzungsprodukten befand sich eine weisse Base, die sich nicht ohne Schwierigkeiten isoliren liess. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen filzigen Nadeln, die den Schmelzpunkt 247° C zeigen. Nach einer Elementar- und Stickstoffanalyse erwies sich diese Base nicht als Anhydrobase des α-Nitroso-β-methylnapthylamin.

0,168 gr. Substanz gaben 0,421 gr. CO_2
= 0,1148 gr. C.
= 68,33% C
„ „ „ 0,0625 gr. H_2O
= 0,006944 gr. H
= 4,15% H.

Gefunden
68,33% C
4,15% H.

Die Stickstoffanalyse gab:

0,205 gr. = 0,025834 gr. N = 12,60% N.
Gefunden = 12,60% N.

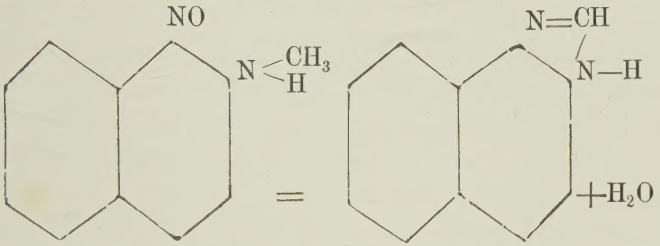
Die procentische Zusammensetzung der Anhydrobase würde folgende sein:

78,57% C
4,57% H
16,66% N.

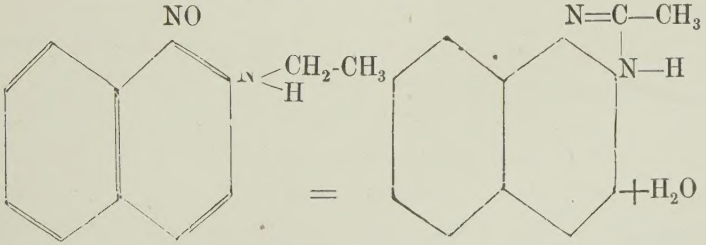
Es ist mir nach vielen Versuchen nicht gelungen, eine grössere Menge dieser Base darzustellen, um weitere Versuche damit anstellen zu können. Dieselbe sublimirt

in weissen Nadeln, die ebenfalls den Schmelzpunkt 247° zeigen, im Alkohol, Benzol und Aether leicht und im heissen Wasser etwas löslich sind.

Die Anhydrobase des α-Nitroso-β-methylnaphtylamin müsste analog der von O. Fischer und E. Hepp dargestellten Anhydrobase des α-Nitrosoäthyl-β-naphtylamin folgende Constitutionsformel besitzen:



Die Bildungsweise der Anhydrobaso würde also derartig vor sich gehen, dass sich zwei Wasserstoffatome eines einfachen Radicals, in diesem Falle CH_3, mit dem Sauerstoff der Nitrosogruppe als Wasser abspalteten, was sehr unwahrscheinlich ist.

Anders verhält sich die Bildungsweise der von O. Fischer und E. Hepp dargestellten Anhydrobase des α-Nitroso-β-äthylnaphtylamin. Bei dieser treten zwei Wasserstoffatome eines zusammengesetzten Radicals mit dem Sauerstoff der Nitrosogruppe als Wasser aus.

Zur Anschauung diene folgende Zeichnung: